

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-111163

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09B 55/00

C09D 11/02

(21)Application number : 07-267082

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 16.10.1995

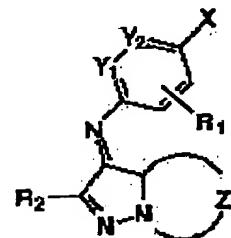
(72)Inventor : ONODERA AKIRA  
NINOMIYA HIDETAKA  
OYA HIDENOBU  
ISHIBASHI DAISUKE  
KOMAMURA TAWARA  
KATO KATSUNORI  
TANAKA TATSUO

## (54) INK JET RECORDING LIQUID

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare an ink jet recording liq. which can ensure lightfastness of a color image, an improvement in color tone for color reproduction, particularly for magenta as a main object color, and use for a long period of time by incorporating a particular dye.

**SOLUTION:** A dye represented by the formula [wherein X represents an NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> group (wherein R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> represent each an alkyl, an alkenyl, an aryl, an aralkyl, or a cycloalkyl) or an OH group; Y<sub>1</sub> and Y<sub>2</sub> represent CR (wherein R represents H, an alkyl, or an acylamino), or an N atom; Z represents a group of atoms capable of forming a nitrogen-contg. heterocyclic ring which may be substd. with at least one group selected from among an alkyl, a cycloalkyl, cyano, an alkoxy, an aryl, an aryloxy, an aralkyl, an alkylsulfinyl, an acylamino, sulfonylamino, ureido, an alkylthio, an alkoxy carbonyl, carbamoyl, an acyl, amino, an alkylsulfonyl, and sulfamoyl; R<sub>1</sub> represents H, a halogen, an alkyl, a cycloalkyl or the like; and R<sub>2</sub> represents an alkyl, a cycloalkyl or the like] is dissolved in a solvent or dispersed in a solvent system to prepare the objective ink jet recording liq.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-111163

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
C 0 9 B 55/00			C 0 9 B 55/00	A
C 0 9 D 11/02	P T F		C 0 9 D 11/02	P T F

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全18頁)

(21) 出願番号	特願平7-267082	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月16日	(72) 発明者	小野寺 明 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
		(72) 発明者	二宮 英隆 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
		(72) 発明者	大屋 秀信 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録液

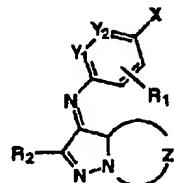
(57) 【要約】

【目的】 色画像の耐光性に優れ、良好な色再現性のための色調に優れたインクジェット記録液、特に主な対象としてはマゼンタ色のインクジェット記録液及び耐光性と色調の両立に加えて長期使用を保証できる水系インクジェット記録液の提供。

【構成】 1. 下記一般式(1)で表される色素を含有することを特徴とするインクジェット記録液。

【化1】

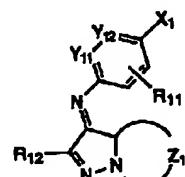
一般式(1)



2. 下記一般式(2)で表される色素を含有することを特徴とするインクジェット記録液。

【化2】

一般式(2)

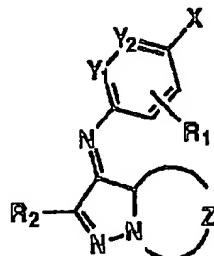


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される色素を含有することを特徴とするインクジェット記録液。

【化1】

一般式(1)



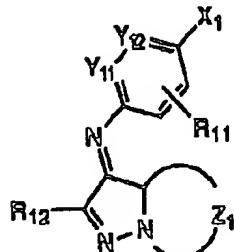
[式中、XはNR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>基(R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同じであっても異なっていてても良い。R<sub>3</sub>は各々置換されていても良いアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基を表し、R<sub>4</sub>はR<sub>3</sub>と同義である。R<sub>3</sub>はR<sub>4</sub>と互いに結合して窒素原子とともに環を形成してもよく、またR<sub>1</sub>と結合して環を形成しても良い)、またはOH基を表す。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は各々CR(Rは水素原子、アルキル基またはアシルアミノ基を表す)または窒素原子を表し、かつY<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>の少なくとも1つは窒素原子である。Zは5、6員の各々置換基を有しても良いアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキルスルフィニル基、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、アミノ基、アルキルスルフォニル基、スルファモイル基の少なくとも1つで置換されていても良い含窒素複素環を形成する原子群を表し、この複素環はさらに別の環と縮合環を形成しても良い。R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、または各々置換基を有しても良いアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキルスルフィニル基、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、アミノ基、アルキルスルフォニル基、スルファモイル基を表す。さらに、R<sub>2</sub>およびZで表わされる環上の置換基の少なくとも1つはハメットのσpの値が、-0.05以上1.0以下の置換基である。]

【請求項2】 下記一般式(2)で表される色素を含有

することを特徴とするインクジェット記録液。

【化2】

一般式(2)



[式中、X<sub>1</sub>はNR<sub>31</sub>R<sub>41</sub>基(R<sub>31</sub>、R<sub>41</sub>は同じであっても異なっていてても良い。R<sub>31</sub>は各々置換されていても良いアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基または水素原子を表し、R<sub>41</sub>はR<sub>31</sub>と同義である。R<sub>31</sub>はR<sub>41</sub>と互いに結合して窒素原子とともに環を形成してもよく、またR<sub>11</sub>と結合して環を形成しても良い)、またはOH基を表す。Y<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>は各々CR<sub>1</sub>(R<sub>1</sub>は水素原子、アシルアミノ基またはR<sub>31</sub>を表す)または窒素原子を表し、かつY<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>の少なくとも1つは窒素原子である。Z<sub>1</sub>は5、6員の各々置換基を有しても良い含窒素複素環を形成する原子の集まりを表し、この複素環はさらに別の環と縮合環を形成しても良い。R<sub>11</sub>は水素原子、ハロゲン原子または1価の置換基を表し、R<sub>12</sub>は1価の置換基を表わす。さらに、R<sub>12</sub>およびZ<sub>1</sub>で表わされる環上の置換基の少なくとも1つはハメットのσpの値が、-0.05以上1.0以下の置換基である。]

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は特定の色素を含有するインクジェット記録液に関するものである。特に、色調と色画像堅牢性に優れたインクジェット記録液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、ビエゾ素子の電気-機械変換により液滴を圧力吐出させる方式、電気-熱変換により気泡を発生させて液滴を圧力吐出させる方式、静電力により液滴を吸引吐出させる方式等に大別される。

【0003】インクジェット用のインクにおいては、たとえば上記から選択されるようなその使用される記録方式に適合すること、高い記録画像濃度を有し色調が良好であること、耐光性や耐熱性および耐水性といった色画像堅牢性に優れること、被記録媒体に対して定着が速く記録後にじまないこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性や引火性といった安全性に問題がないこと、安価であること等が要求される。

【0004】このような観点から、種々のインクジェッ

ト用の記録液が提案、検討されているが、要求の多くを同時に満足するような記録液はきわめて限られている。

【0005】イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックを用いたカラー画像記録においては、たとえばC. I. インデックスに記載されている従来から公知のC. I. ナンバーを有する染料、顔料が広く検討されてきた。特にマゼンタのインクにおいては、C. I. アシッドレッド52のようなキサンテン系、C. I. ダイレクトレッド20のようなアゾ系の水溶性染料を使用したものが知られているが、前者は耐光性のような堅牢性に問題を有し、後者はマゼンタ色調の鮮明性に欠けるといった色再現性に関する分光吸収特性の問題を有していた。

【0006】この問題点を解決すべく、特開平3-231975号中には色調と耐光性の両立を目的とした記録方法が示されているが、水系インクとして使用した場合には十分な水溶性に欠けたり、また色素としての十分な保存性に問題を有しており、長期の使用を保証することは困難であった。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、色画像の耐光性に優れ、良好な色再現性のための色調に優れたインクジェット記録液、特に主な対象としてはマゼンタ色のインクジェット記録液を提供することにある。またさらに本発明の目的は、耐光性と色調の両立に加えて長期使用を保証できる水系インクジェット記録液を提供することにある。

#### 【0008】

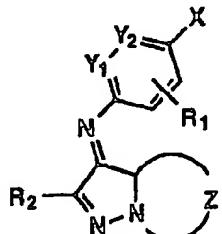
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、本発明者らが、鋭意研究を重ねた結果、以下の構成により達成された。

【0009】1. 下記一般式(1)で表される色素を含有することを特徴とするインクジェット記録液。

#### 【0010】

#### 【化3】

#### 一般式(1)



【0011】式中、XはNR<sub>31</sub>R<sub>41</sub>基(R<sub>31</sub>、R<sub>41</sub>は同じであっても異なっていても良い。R<sub>31</sub>は各々置換されても良いアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基を表し、R<sub>41</sub>はR<sub>31</sub>と同義である。

【0012】R<sub>31</sub>はR<sub>41</sub>と互いに結合して窒素原子とともに環を形成してもよく、またR<sub>1</sub>と結合して環を形成しても良い)、またはOH基を表す。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は各々C-R

(Rは水素原子、アルキル基またはアシリアルアミノ基を表す)または窒素原子を表し、かつY<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>の少なくとも1つは窒素原子である。

【0013】Zは5、6員の各々置換基を有しても良いアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキルスルフィニル基、アシリアルアミノ基、スルフォニル基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシリル基、アミノ基、アルキルスルfonyl基、スルファモイル基の少なくとも1つで置換されていても良い含窒素複素環を形成する原子群を表し、この複素環はさらに別の環と縮合環を形成しても良い。

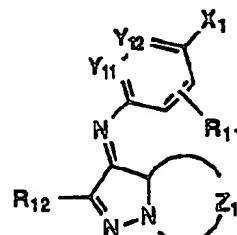
【0014】R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、または各々置換基を有しても良いアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキルスルフィニル基、アシリアルアミノ基、スルフォニルアミノ基、ウレトイド基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシリル基、アミノ基、アルキルスルfonyl基、スルファモイル基の少なくとも1つを表し、R<sub>2</sub>は各々置換基を有しても良いアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキルスルフィニル基、アシリアルアミノ基、スルフォニルアミノ基、ウレトイド基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシリル基、アミノ基、アルキルスルfonyl基、スルファモイル基を表す。さらに、R<sub>2</sub>およびZで表わされる環上の置換基の少なくとも1つはハメットのσ<sub>p</sub>の値が、-0.05以上1.0以下の置換基である。

【0015】2. 下記一般式(2)で表される色素を含有することを特徴とするインクジェット記録液。

#### 【0016】

#### 【化4】

#### 一般式(2)



【0017】式中、X<sub>1</sub>はNR<sub>31</sub>R<sub>41</sub>基(R<sub>31</sub>、R<sub>41</sub>は同じであっても異なっていても良い。R<sub>31</sub>は各々置換されても良いアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基または水素原子を表し、R<sub>41</sub>はR<sub>31</sub>と同義である。R<sub>31</sub>はR<sub>41</sub>と互いに結合して窒素原子とともに環を形成してもよく、またR<sub>11</sub>と結合して環を形成しても良い)、またはOH基を表す。

【0018】Y<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>は各々CR<sub>1</sub>(R<sub>1</sub>は水素原子、アシルアミノ基またはR<sub>31</sub>を表す)または窒素原子を表し、かつY<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>の少なくとも1つは窒素原子である。Z<sub>1</sub>は5、6員の各々置換基を有しても良い含窒素複素環を形成する原子の集まりを表し、この複素環はさらに別の環と縮合環を形成しても良い。

【0019】R<sub>11</sub>は水素原子、ハロゲン原子または1価の置換基を表し、R<sub>12</sub>は1価の置換基を表わす。さらに、R<sub>12</sub>およびZ<sub>1</sub>で表わされる環上の置換基の少なくとも1つはハメットのσ<sub>p</sub>の値が、-0.05以上1.0以下の置換基である。

【0020】以下、本発明を詳細に述べる。

【0021】以下、本発明の一般式(1)で表される化合物について詳細に説明する。

【0022】XはNR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>基(R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同じであっても異なっていても良い。R<sub>3</sub>は各々置換されていても良いアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基)、アルケニル基(例えばアリル基)、アリール基(例えばフェニル基)、アラルキル基(例えばベンジル基)、シクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基)を表し、R<sub>4</sub>はR<sub>3</sub>と同義である。R<sub>3</sub>はR<sub>4</sub>と互いに結合して窒素原子とともに環を形成してもよく、またR<sub>1</sub>と結合して環を形成しても良い)、またはOH基を表すが、好ましくはR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>がともに置換または無置換の低級アルキル基であるNR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>基である。

【0023】置換基としては、例えばヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、アルキルスルフォニルアミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。また、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>またはR<sub>3</sub>とR<sub>1</sub>は互いに結合して5、6員環を形成しても良い。

【0024】R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子)、または各々置換基を有しても良いアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキルスルフィニル基、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、ウレイト基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、アミノ基、アルキルスルフォニル基、スルファモイル基の少なくとも1つを表すが、好ましくはアルキル基またはアルコキシ基である。

【0025】R<sub>2</sub>は各々置換基を有しても良いアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキルスルフィニル基、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、ウレイト基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、アミノ基、アルキルスルフォニル基、スルファモイル基を表す。

【0026】また、R<sub>2</sub>およびZで表わされる環上の置換基の少なくとも1つはハメットのσ<sub>p</sub>の値が、-0.

05以上1.0以下の置換基であり、そのような置換基としては例えばアリール基(例えばフェニル基)、ハロゲン置換アルキル基(例えばトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、テトラフルオロエチル基)、シアノ基、アルキルスルフォニル基(例えばメタンスルフォニル基)、アルキルスルフィニル基(例えばメタンスルフィニル基)、スルファモイル基(例えばジエチルスルファモイル基)、カルバモイル基(例えばジエチルカルバモイル基)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基)等が挙げられる。

【0027】Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は各々CR(Rは水素原子、アルキル基またはアシルアミノ基を表す)または窒素原子を表し、かつY<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>の少なくとも1つは窒素原子である。

【0028】Zは5、6員の各々置換基を有しても良いアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキルスルフィニル基、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、ウレイト基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、アミノ基、アルキルスルフォニル基、スルファモイル基の少なくとも1つで置換されていても良い含窒素複素環を形成する原子の集まりを表し、この複素環はさらに別の環と縮合環を形成しても良い。

【0029】次に一般式(2)で表される色素について詳細に説明する。

【0030】X<sub>1</sub>はNR<sub>31</sub>R<sub>41</sub>基(R<sub>31</sub>、R<sub>41</sub>は同じであっても異なっていても良い。R<sub>31</sub>は各々置換されていても良いアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基)、アルケニル基(例えばアリル基)、アリール基(例えばフェニル基)、アラルキル基(例えばベンジル基)、シクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基)または水素原子を表し、R<sub>41</sub>はR<sub>31</sub>と同義である。

【0031】R<sub>31</sub>はR<sub>41</sub>と互いに結合して窒素原子とともに環を形成してもよく、またR<sub>11</sub>と結合して環を形成しても良い)、またはOH基を表すが、好ましくはR<sub>31</sub>、R<sub>41</sub>がともに置換または無置換の低級アルキル基であるNR<sub>31</sub>R<sub>41</sub>である。

【0032】置換基としては例えばヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、アルキルスルフォニルアミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。また、R<sub>31</sub>とR<sub>41</sub>またはR<sub>31</sub>とR<sub>11</sub>は互いに結合して5、6員環を形成しても良い。

【0033】R<sub>11</sub>は水素原子、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子)または1価の置換基を表すが、1価の置換基としては各々置換基を有しても良いアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、ウレイト基、アルキ

ルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、アミノ基、スルフォニル基、スルファモイル基、アルキルスルフィニル基等が挙げられるが、好ましくはアルキル基またはアルコキシ基である。

【0034】 $R_{12}$  は 1 倍の置換基を表すが、例えば各々置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、アミノ基、アルキルスルフォニル基、スルファモイル基等が挙げられる。

【0035】また  $R_{12}$  および  $Z_1$  で表わされる環上の置換基の少なくとも 1 つはハメットの  $\sigma p$  の値が、-0.05 以上 1.0 以下の置換基であり、そのような置換基としては例えばアリール基（例えばフェニル基）、ハログン置換アルキル基（例えばトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、テトラフルオロエチル基）、シアノ基、アルキルスルfonyl 基（例えばメタンスルfonyl 基）、アルキルスルフィニル基（例えばメタンスルフィニル基）、スルファモイル基（例えばジエチルスルファモイル基）、カルバモイル基（例えばジエチルカルバモイル基）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基）等が挙げられる。

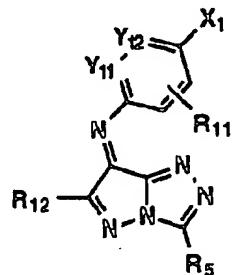
【0036】 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$  は各々 CR<sub>1</sub>（ $R_1$  は水素原子、アシルアミノ基または  $R_{31}$  を表す）または窒素原子を表し、かつ  $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$  の少なくとも 1 つは窒素原子である。 $Z_1$  は 5、6 員の各々置換基を有しても良い含窒素複素環を形成する原子の集まりを表し、この複素環はさらに別の環と縮合環を形成しても良い。

【0037】一般式（2）で表される色素として特に好ましくは下記一般式（3）または（4）で表される色素が挙げられる。

【0038】

【化5】

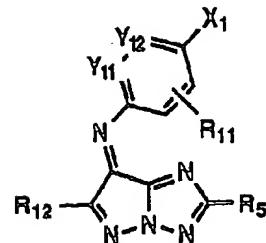
### 一般式（3）



【0039】

【化6】

### 一般式（4）



【0040】一般式（3）または（4）において、

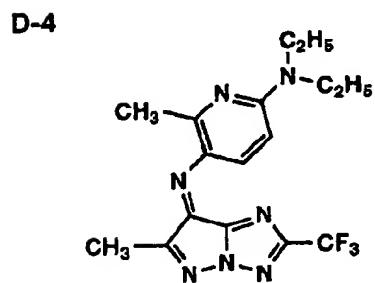
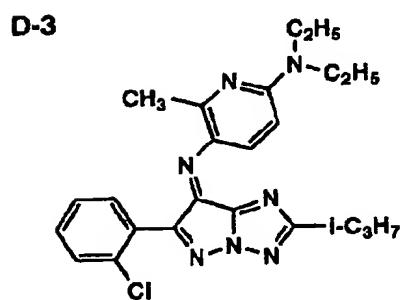
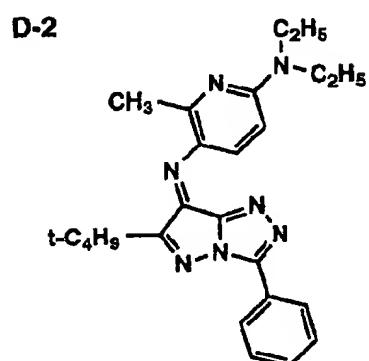
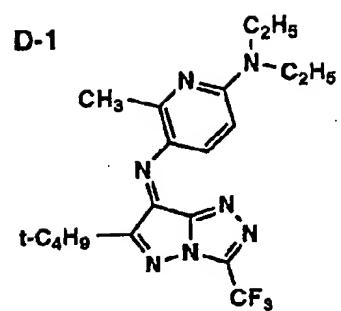
$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $X_1$ 、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$  は一般式（2）で定義されたものと同義であり、 $R_5$  はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アシルアミノ基、スルfonyl 基、ウレイド基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、アミノ基、シアノ基、アルキルスルfonyl 基、スルファモイル基、アルキルスルフィニル基を表す。また、 $R_{12}$ 、 $R_5$  の少なくとも一方は、ハメットの  $\sigma p$  の値が、-0.05 以上 1.0 以下の置換基である。

【0041】尚、本発明におけるハメットの  $\sigma p$  の値は「化学の領域」増刊 122 号（角江堂 1980.3.1 発行）の 85 頁～121 頁記載のものを参考にすることができる。

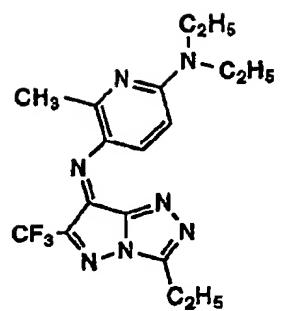
【0042】以下に本発明の色素の具体的化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0043】

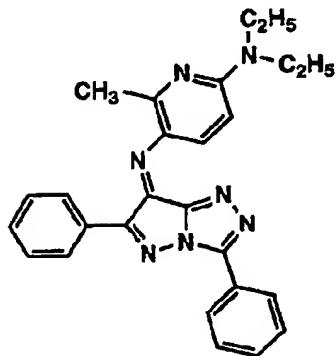
【化7】



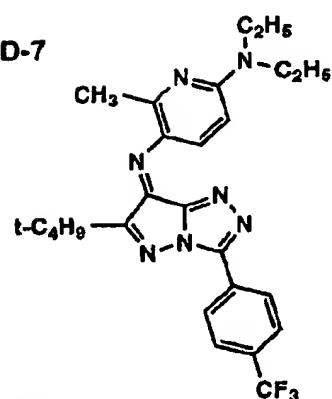
D-5



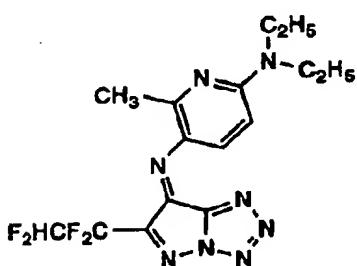
D-6



D-7

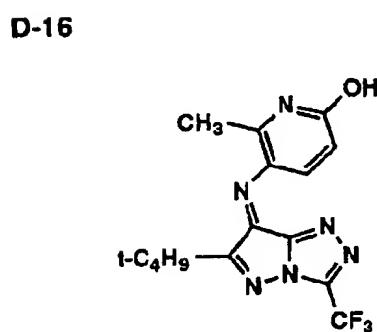
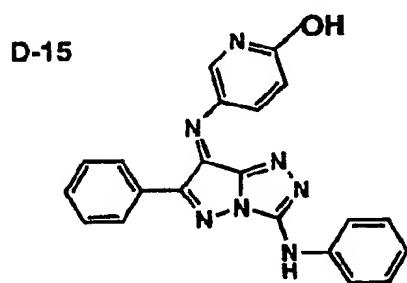
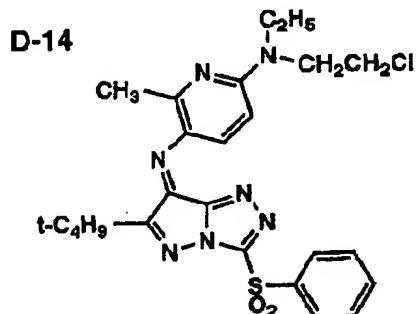
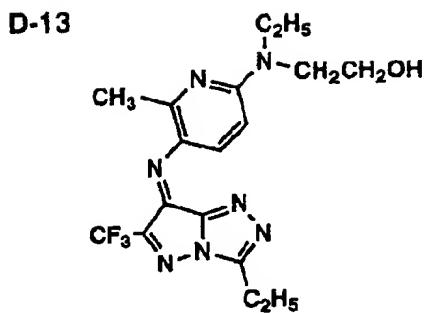
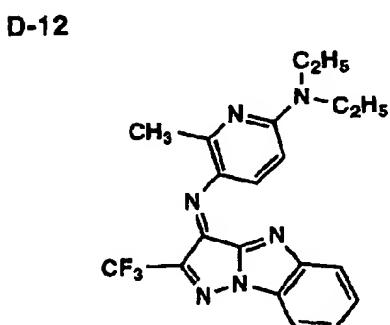
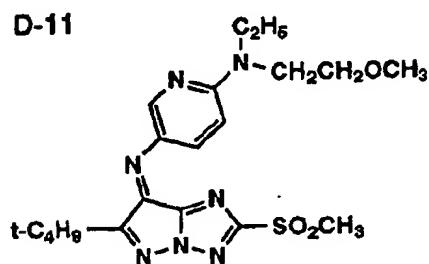
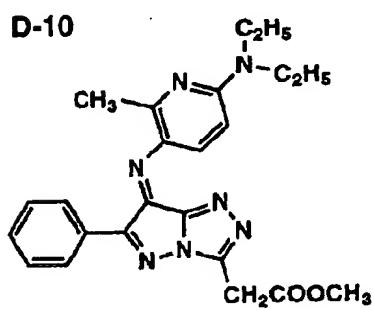
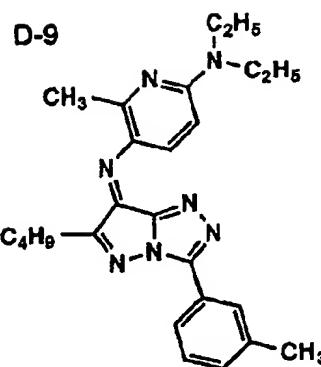


D-8



【0044】

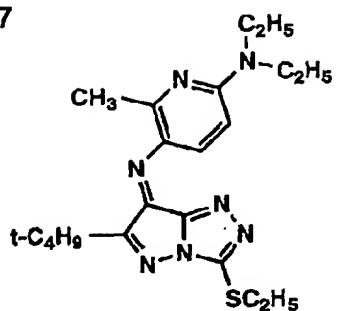
【化8】



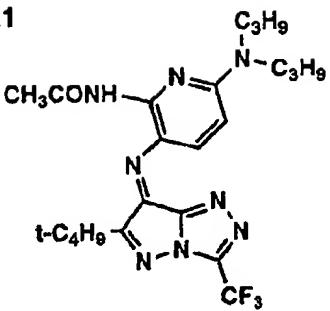
【0045】

【化9】

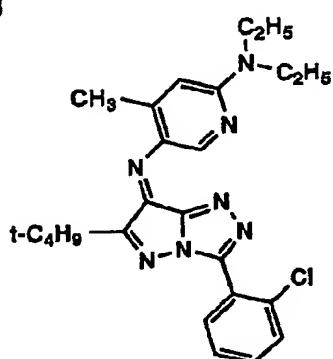
D-17



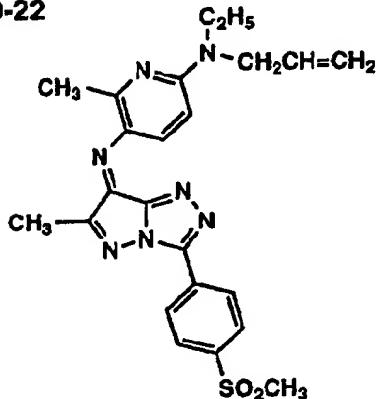
D-21



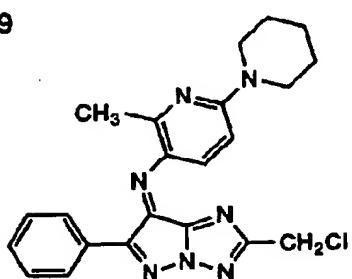
D-18



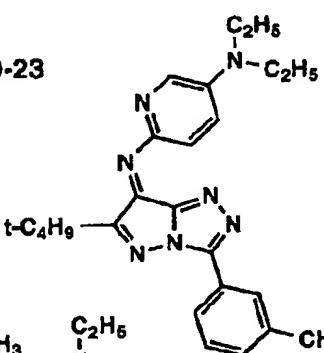
D-22



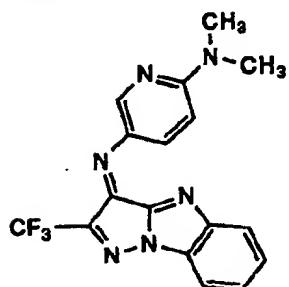
D-19



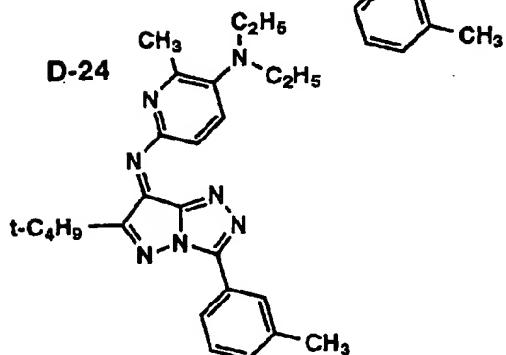
D-23



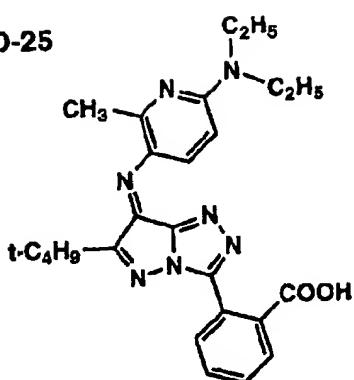
D-20



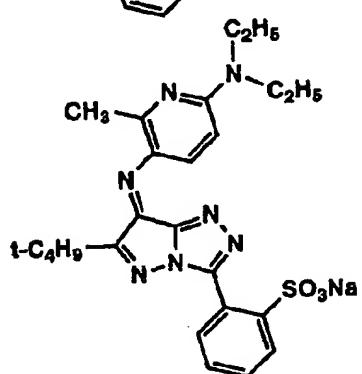
D-24



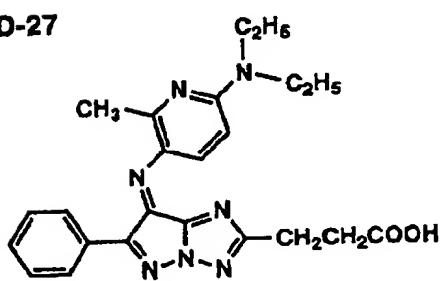
D-25



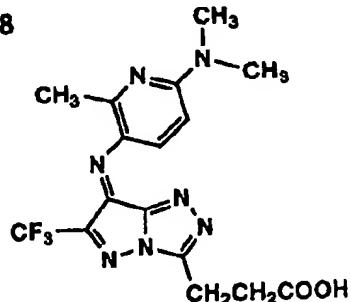
D-26



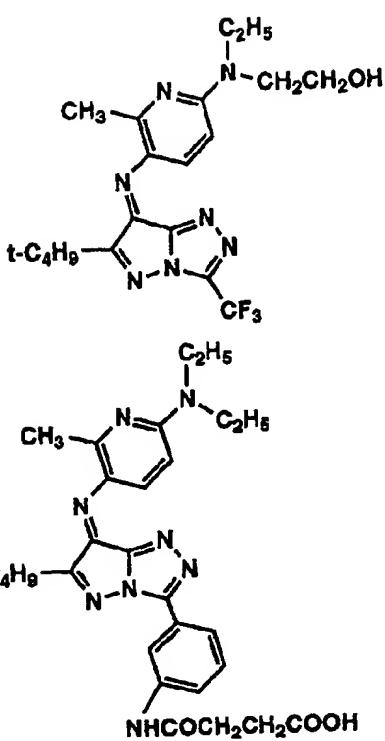
D-27



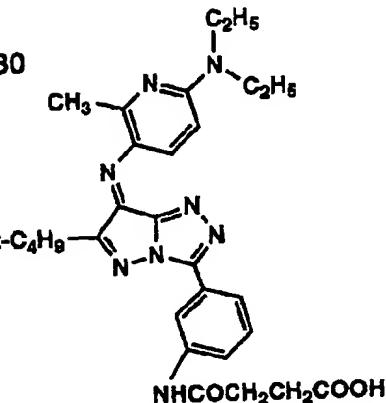
D-28



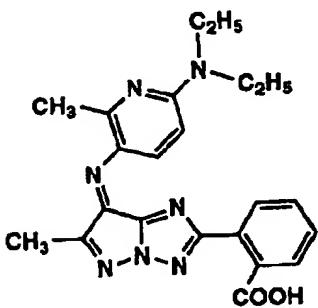
D-29



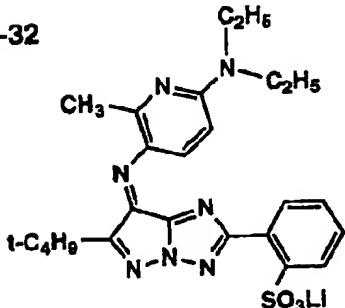
D-30



D-31



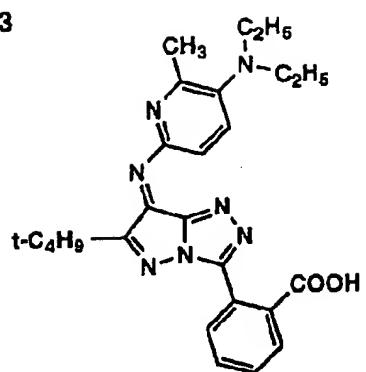
D-32



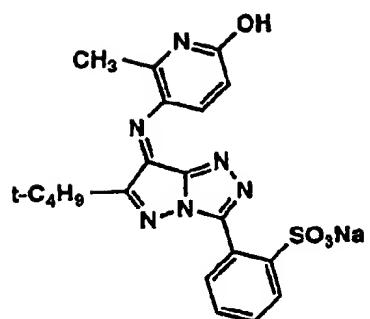
【0047】

【化11】

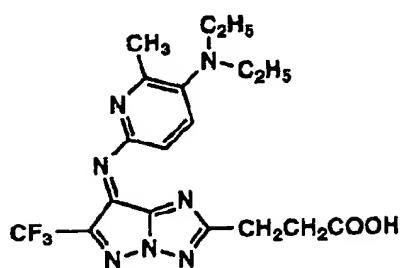
D-33

[0048]  
【化12】

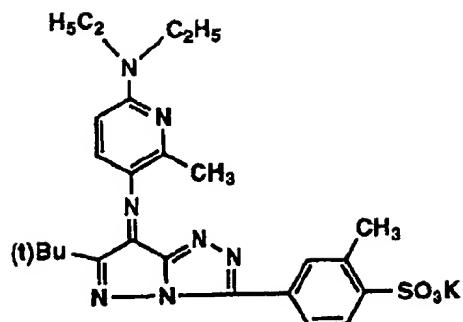
D-34



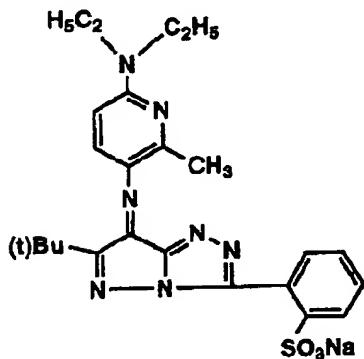
D-35



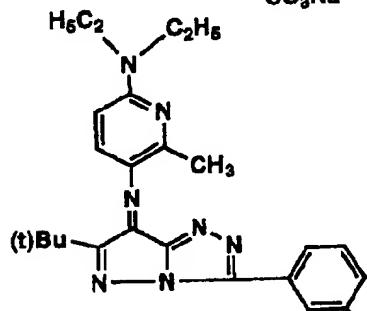
D-36



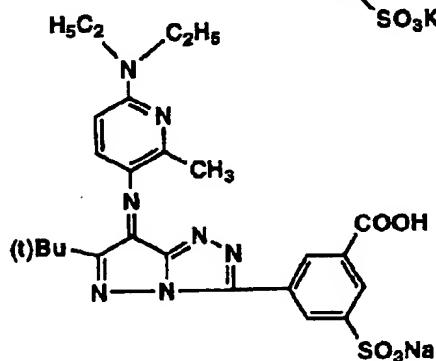
D-37



D-38



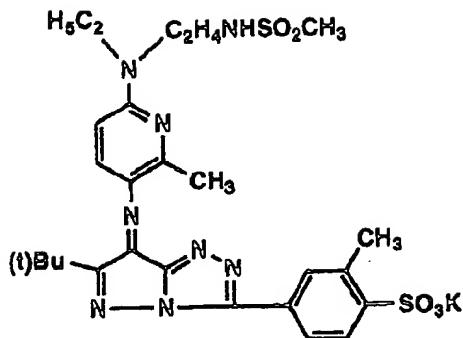
D-39



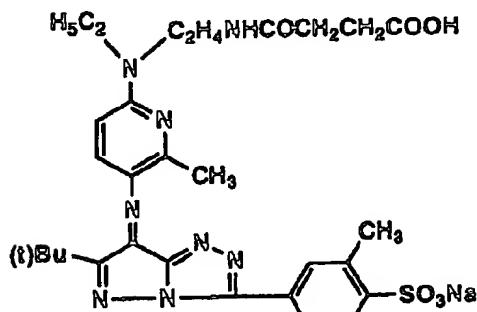
【0049】

【化13】

D-40



D-41



【0050】上記に記載した色素の具体的合成法としては、Chem. Ber., 85, 1012 (1952)、J. Am. Chem. Soc., 74, 3828 (1952) 等に記載の方法および特開平6-8063号、同5-239367号等を参考にすることができる。

【0051】本発明の色素を含有するインクジェット記録液は水系溶媒、油系溶媒、固体(相変化)溶媒等の種々の溶媒系を用いることができ、特に水系溶媒で本発明の効果を發揮する。

【0052】水系溶媒は、水(例えば、イオン交換水が好ましい)と水溶性有機溶媒を一般に使用する。

【0053】水溶性有機溶媒の例としては、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパンノール、イソブロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等)、多価アルコールエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチ

レンジリコールモノブチルエーテル、プロピレンジリコールモノメチルエーテル、プロピレンジリコールモノブチルエーテル、エチレンジリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレンジリコールモノメチルエーテル、トリエチレンジリコールモノエチルエーテル、エチレンジリコールモノフェニルエーテル、プロピレンジリコールモノフェニルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ポリエチレンイミン、ベンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシリピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0054】上記のような水系溶媒は、本発明の色素はその溶媒系に可溶であればそのまま溶解して用いることができる。一方、そのままでは不溶の固体である場合、色素を種々の分散機(例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波モジナイザ

一、パールミル、ジェットミル、オングミル等)を用いて微粒子化するか、あるいは可溶である有機溶媒に色素を溶解した後に、高分子分散剤や界面活性剤とともにその溶媒系に分散させることができる。さらに、そのままでは不溶の液体または半溶融状物である場合、そのままあるいは可溶である有機溶媒に溶解して、高分子分散剤や界面活性剤とともにその溶媒系に分散させることができる。

【0055】このようなインクジェット記録液用に使用される水系溶媒の具体的調製法については、例えば特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号等に記載の方法を参照することができる。

【0056】本発明に使用される油系溶媒は、有機溶媒を使用する。

【0057】油系溶媒の溶媒の例としては、上記水系溶媒において水溶性有機溶媒として例示したものに加えて、アルコール類(例えば、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、フルフリルアルコール、アニルアルコール等)、エステル類(エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジェチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブロビレングリコールジアセテート、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、酢酸フェニルエチル、酢酸フェノキシエチル、フェニル酢酸エチル、ブロビオン酸ベンジル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、ジエチルマロン酸ジエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ(2-メトキシエチル)、セバシン酸ジエチル、マレイイン酸ジエチル、マレイイン酸ジブチル、マレイイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジオクチル、ケイ皮酸-3-ヘキセニル等)、エーテル類(例えば、ブチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ヘキシルエーテル等)、ケトン類(例えば、ベンジルメチルケトン、ベンジルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサン等)、炭化水素類(例えば、石油エーテル、石油ベンジル、テトラリン、デカリン、ターシャリーアミルベンゼン、ジメチルナフタリン等)、アミド類(例えば、N,N-ジエチルデカンアミド等)が挙げられる。

【0058】上記のような油系溶媒は、本発明の色素をそのまま溶解させて用いることができ、また樹脂状分散剤や結合剤を併用して分散または溶解させて用いることもできる。

【0059】このようなインクジェット記録液に使用さ

れる油系溶媒の具体的調製法については、特開平3-231975号、特表平5-508883号に記載の方法を参照することができる。

【0060】本発明に使用される固体(相変化)溶媒は、溶媒として室温で固体であり、かつインクジェット記録液の加熱噴射時には溶融した液体状である相変化溶媒を使用する。

【0061】このような相変化溶媒としては、天然ワックス(例えば、密ロウ、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、鯨ロウ、カンデリラワックス、ラノリン、モンタンワックス、オゾケライト、セレン、バラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等)、ポリエチレンワックス誘導体、塩素化炭化水素、有機酸(例えば、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、チグリン酸、2-アセトナフトンベヘン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、ジヒドロキシステアリン酸等)、有機酸エステル(例えば、上記した有機酸のグリセリン、ジエチレングリコール、エチレングリコール等のアルコールとのエステル等)、アルコール(例えば、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、ドデセノール、ミリシルアルコール、テトラセノール、ヘキサセノール、エイコセノール、ドコセノール、ビネングリコール、ヒノキオール、ブチンジオール、ノナンジオール、イソフタリルアルコール、メシセリン、テレアフタリルアルコール、ヘキサンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ドコサンジオール、テトラコサンジオール、テレビネオール、フェニルグリセリン、エイコサンジオール、オクタンジオール、フェニルブロビレングリコール、ビスフェノールA、バラアルファクミルフェノール等)、ケトン(例えば、ベンゾイルアセトン、ジアセトベンゼン、ベンゾフェノン、トリコサノン、ヘプタコサノン、ヘプタトリアコンタノン、ヘントリアコンタノン、ヘプタトリアコンタノン、ステアロン、ラウロン、ジアニソール等)、アミド(例えば、オレイン酸アミド、ラウリル酸アミド、ステアリン酸アミド、リシノール酸アミド、パルミチン酸アミド、テトラヒドロフラン酸アミド、エルカ酸アミド、ミリスチン酸アミド、1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N,N'-エチレンビスラウリン酸アミド、N,N'-エチレンビスステアリン酸アミド、N,N'-メチレンビスステアリン酸アミド、N,N'-キシリレンビスステアリン酸アミド、N,N'-ブチレンビスステアリン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセ

バシン酸アミド、N, N' - 二システアリルセバシン酸アミド、N, N' - 二ジステアリルテレフタル酸アミド、N, N' - 二ジステアリルイソフタル酸アミド、フェナセチン、トルアミド、アセトアミド、オレイン酸2量体／エチレンジアミン／ステアリン酸(1:2:2のモル比)のような2量体酸とジアミンと脂肪酸の反応生成物(テトラアミド等)、スルホンアミド(例えば、パラトルエンスルホンアミド、エチルベンゼンスルホンアミド、ブチルベンゼンスルホンアミド等)、シリコーン類(例えば、シリコーンSH6018(東レシリコーン)、シリコーンKR215、216、220(信越シリコーン)等)、クマロン類(例えば、エスクロンG-90(新日鐵化学)等)、コレステロール脂肪酸エステル(例えば、ステアリン酸コレステロール、パルミチン酸コレステロール、ミリスチン酸コレステロール、ベヘン酸コレステロール、ラウリン酸コレステロール、メリシン酸コレステロール等)、糖類脂肪酸エステル(ステアリン酸サッカロース、パルミチン酸サッカロース、ベヘン酸サッカロース、ラウリン酸サッカロース、メリシン酸サッカロース、ステアリン酸ラクトース、パルミチン酸ラクトース、ミリスチン酸ラクトース、ベヘン酸ラクトース、ラウリン酸ラクトース、メリシン酸ラクトース等)が挙げられる。

【0062】固体(相変化)溶媒の固体-液体相変化における相変化温度は、60℃～200℃であることが好ましく、80～150℃であることがより好ましい。

【0063】上記のような固体(相変化)溶媒は、加熱した溶融状態の溶媒に本発明の色素をそのまま溶解させて用いることができ、また樹脂状分散剤や結合剤を併用して分散または溶解させて用いることもできる。

【0064】このような相変化溶媒の具体的な調製法については、特開平5-186723号、同7-70490号に記載の方法を参照することができる。

【0065】上記したような水系、油系、固体(相変化)溶媒を使用し本発明の色素を溶解した本発明のインクジェット記録液は、その飛翔時の粘度として40cps以下が好ましく、30cps以下であることがより好ましい。

【0066】また、上記本発明のインクジェット記録液は、その飛翔時の表面張力として20dyn/cm～100dyn/cmが好ましく、30～80dyn/cmであることがより好ましい。

【0067】本発明の色素は、インクジェット記録液の0.1～2.5重量%の範囲で使用されることが好ましく、0.5～1.0重量%の範囲であることがより好ましい。

【0068】本発明に使用される樹脂型分散剤としては、分子量1,000～1,000,000の高分子化合物が好ましく、これらは使用される場合にはインクジェット記録液中に0.1～5.0重量%含有されることが

好ましい。

【0069】本発明のインクジェット記録液には、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ぼい剤、防錆剤等を添加することもできる。

【0070】本発明のインクジェット記録液は、その使用する記録方式に関して特に制約はないが、特にオンドマンド方式のインクジェットプリンタ用のインクジェット記録液として好ましく使用することができる。オンドマンド型方式としては、電気-機械変換方式(例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等)、電気-熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット型等)、静電吸引方式(例えば、電界制御型、スリットジェット型等)、放電方式(例えば、スパークジェット型等)などを具体的な例として挙げることができる。

#### 【0071】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

#### 【0072】実施例1

表1、表2、表3に記載の組成を有する各インク組成物を用いて、インクジェットプリンタMJ-5000C(セイコーエプソン株式会社製、電気-機械変換方式)によって、インクジェット用専用紙スーパーファイン専用紙MJSPI(セイコーエプソン社製)上に記録したサンプルを得た。

【0073】表3における共重合体AはAcryloid DM-55(Rohm and Haas社製、アクリル共重合体)、共重合体BはElevax 40-W(DuPont社製、エチレン/酢酸ビニル共重合体)を表す。

【0074】このサンプルを用いて、耐光性、色調および保存性の評価を行った結果を表1、表2、表3に示す。

【0075】尚、表1、表2、表3の各化合物量の単位はインクにおける重量%である。

【0076】耐光性：キセノンフェードメーターにて24時間曝射した後のサンプルの未曝射サンプルからの可視領域極大吸収波長における反射スペクトル濃度の低下率。

【0077】耐光性(%) = (曝射試料極大吸収波長濃度/未曝射試料極大吸収波長濃度) × 100

色調：サンプルの390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE L\*a\*b\*色空間系に基づいて、a\*、b\*を算出した。マゼンタとして好ましい色調を下記のように定

義した。

【0078】好ましい $a^*$  : 76以上、

好ましい $b^*$  : -3.0以上0以下

○ :  $a^*$ 、 $b^*$ とともに好ましい領域

△ :  $a^*$ 、 $b^*$ の一方のみ好ましい領域

× :  $a^*$ 、 $b^*$ のいづれも好ましい領域外

保存性 : インクを80°Cで1週間、密閉ガラス容器中に

保存後、同様に記録し、500時間の連続噴出における

噴出異常の有無と上記した色調の評価を行った。好まし

い保存性を下記のように定義した。

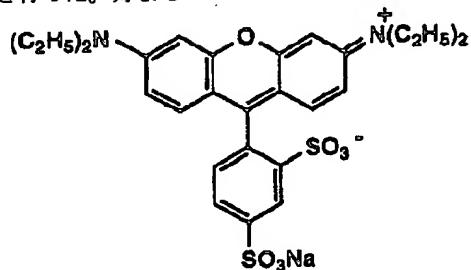
【0079】○ : 連続噴出にて異常なく、未保存インクからの色調変化が $a^*$ 、 $b^*$ とともに±10以下である場合

× : 連続噴出異常または色調変化が $a^*$ または $b^*$ として少なくとも一方が10以上認められる場合

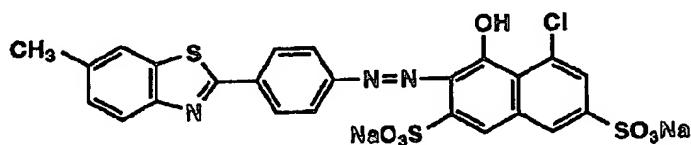
【0080】

【化14】

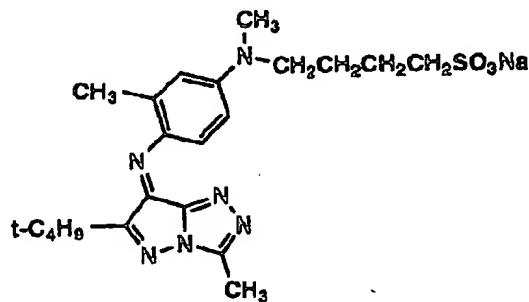
R-1



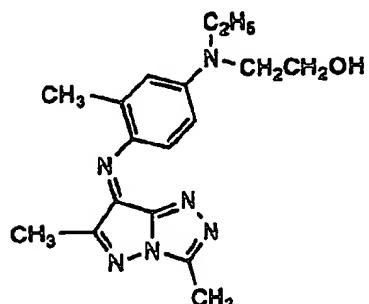
R-2



R-3



R-4



【0081】

【表1】

No.	色素番号	色素	ジエチレンゴリコール	トリエチレンゴリコールノナチルエーテル	1-ブロパノール	イオン交換水	耐光性	色調	保存性	備考
1	R-1	2	10	7	3	78	53	○	○	比較
2	R-2	3	10	7	3	77	88	△	○	比較
3	R-3	3	10	7	3	77	87	○	×	比較
4	D-1	3	10	7	3	77	83	○	○	本発明
5	D-2	9	10	7	3	77	82	○	○	本発明
6	D-4	3	10	7	3	77	93	○	○	本発明
7	D-5	3	10	7	3	77	91	○	○	本発明
8	D-25	3	10	7	3	77	83	○	○	本発明
9	D-26	3	10	7	3	77	82	○	○	本発明
10	D-31	3	10	7	3	77	83	○	○	本発明

【0082】

No.	色素番号	色素	エチレンゴリコール	エレクトロイドのアクリル酸共重合物	カタリスムン酸ソーダの糊化物	リゲニンスルホン酸ソーダ	イオン交換水	耐光性	色調	保存性	備考
1	R-4	5.5	4	0.5	4	2	84	89	△	×	比較
2	D-1	5.5	4	0.5	4	2	84	98	○	○	本発明
3	D-2	5.5	4	0.5	4	2	84	97	○	○	本発明
4	D-6	5.5	4	0.5	4	2	84	94	○	○	本発明
5	D-7	5.5	4	0.5	4	2	84	95	○	○	本発明
6	D-9	5.5	4	0.5	4	2	84	95	△	○	本発明
7	D-10	5.5	4	0.5	4	2	84	88	○	○	本発明
8	D-19	5.5	4	0.5	4	2	84	93	△	○	本発明
9	D-23	5.5	4	0.5	4	2	84	90	△	○	本発明
10	D-24	5.5	4	0.5	4	2	84	91	△	○	本発明

【0083】

No.	色素番号	色素	トリブロビレンゴリコールモノメチルエーテル	共重合体A	共重合体B	耐光性	色調	保存性	備考
1	R-4	3	91	5	1	88	○	○	比較
2	D-1	3	91	5	1	95	○	○	本発明
3	D-2	3	91	5	1	95	○	○	本発明
4	D-4	3	91	5	1	94	○	○	本発明
5	D-5	3	91	5	1	93	○	○	本発明
6	D-7	3	91	5	1	94	○	○	本発明
7	D-12	3	91	5	1	92	○	○	本発明
8	D-19	3	91	5	1	93	○	○	本発明
9	D-16	3	91	5	1	90	○	○	本発明
10	D-24	3	91	5	1	81	○	○	本発明

【0084】以上の結果から明らかに、本発明が比較に比して耐光性、色調、保存性の全ての面で優れて

いることが分かる。

【0085】尚、被記録媒体として、スーパーファイン

専用紙M J S P 1のかわりに専用光沢フィルムM J S P 4（セイコーエプソン社製）を使用した場合にも同様の良好な結果を得た。

【0086】さらに、本プリンタにおける連続吐出試験においても問題なく使用でき、本発明のインクの電気－機械変換方式に対する高い信頼性を確認した。

#### 【0087】実施例2

表4、表5に記載の組成を有する各インク組成物を用いて、インクジェットプリンタB J C - 600 J（キャノ

ン社製、電気－熱変換方式）によって、インクジェット用専用紙カラーB Jペーパー（LC-101）A4（キヤノン社製）上に記録したサンプルを得た。このサンプルを用いて、耐光性、色調および保存性の評価を行った。結果を表4、表5に示す。尚、表4、表5の各化合物量の単位はインクにおける重量%である。また、評価項目の定義は実施例1と同様である。

#### 【0088】

【表4】

No.	色素番号	色素	グリセリン	N-メチル-2-ヒドロリドン	2-ブロバノール	イオン交換水	耐光性	色調	保存性	備考
1	R-1	2	8	7	3	80	54	○	○	比較
2	R-2	3	8	7	3	79	87	△	○	比較
3	R-3	3	8	7	3	79	89	○	×	比較
4	D-1	3	8	7	3	79	93	○	○	本発明
5	D-2	3	8	7	3	79	93	○	○	本発明
6	D-4	3	8	7	3	79	92	○	○	本発明
7	D-5	3	8	7	3	79	90	○	○	本発明
8	D-25	3	8	7	3	79	93	○	○	本発明
9	D-27	3	8	7	3	79	93	○	○	本発明
10	D-30	3	8	7	3	79	92	○	○	本発明

#### 【0089】

【表5】

No.	色素番号	色素	グリセリン	イソラクタミドとカビンオシドの加水分解物	ナトリウムマジン酸ソーダの糊マリン化合物	イオン交換水	耐光性	色調	保存性	備考
1	R-4	5	5	1	2	87	88	△	×	比較
2	D-1	5	5	1	2	87	97	○	○	本発明
3	D-2	5	5	1	2	87	97	○	○	本発明
4	D-6	5	5	1	2	87	95	△	○	本発明
5	D-8	5	5	1	2	87	96	○	○	本発明
6	D-10	5	5	1	2	87	99	○	○	本発明
7	D-12	5	5	1	2	87	95	△	○	本発明
8	D-18	5	5	1	2	87	93	○	○	本発明
9	D-23	5	5	1	2	87	90	△	○	本発明
10	D-24	5	5	1	2	87	91	△	○	本発明

【0090】以上の結果から明らかのように、本発明が比較に比して耐光性、色調、保存性の全ての面で優れていることが分かる。

【0091】また、本プリンタの系においてインクの熱時変質によるヘッドの異常等は確認されず、電気－熱変換方式に対する適合性を持ち合わせていることを確認した。

#### 【0092】

【発明の効果】本発明によるインクジェット記録液は、色画像の耐光性に優れ、良好な色再現性のための色調に優れ、特に主な対象としてはマゼンタ色に適し、水系インクジェット記録液は、耐光性と色調の両立に加えて長期使用を保証することができる。

## フロントページの続き

(72) 発明者 石橋 大輔  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内  
(72) 発明者 駒村 大和良  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 加藤 勝徳  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内  
(72) 発明者 田中 達夫  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内